

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 875 360 A2**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
04.11.1998 Patentblatt 1998/45

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **B29C 59/16, B29C 59/00**

(21) Anmeldenummer: 98107593.0

(22) Anmeldetag: 27.04.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

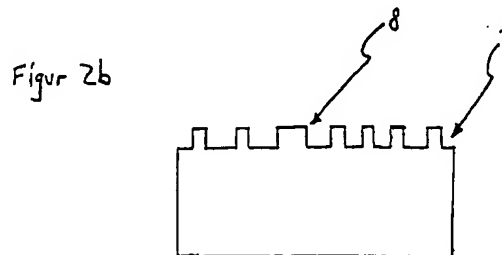
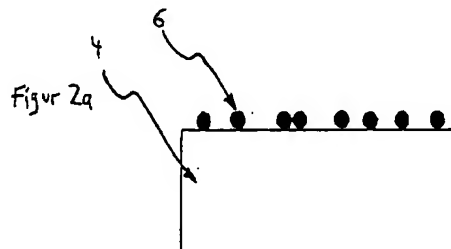
(30) Priorität: 29.04.1997 DE 19718177

(71) Anmelder:  
**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR  
FÖRDERUNG DER  
ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.  
80636 München (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Horn, Herbert, Dipl.-Ing.  
52068 Aachen (DE)**  
• **Pochner, Klaus, Dipl.-Phys.  
52072 Aachen (DE)**  
• **Beil, Sebastian, Dipl.-Phys.  
52070 Aachen (DE)**

(54) **Verfahren zur Aufrauung von Kunststoffoberflächen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufrauung von Kunststoffoberflächen. Bevorzugtes Anwendungsgebiet der Erfindung ist die Metallisierung von Kunststoffoberflächen. Das vorgenannte Verfahren ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß auf die aufzurauhende Oberfläche Partikel derart aufgebracht werden, daß zwischen Partikeln freie Zwischenräume entstehen, daß die aufzurauhende Oberfläche in nicht von Partikeln abgedeckten Bereichen mit elektromagnetischer Strahlung beaufschlagt wird, und daß die Oberfläche in den mit elektromagnetischer Strahlung beaufschlagten Bereichen partiell abgetragen wird.



**EP 0 875 360 A2**

**BEST AVAILABLE COPY**

## Beschreibung

### Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufrau- 5  
 Von Kunststoffoberflächen nach dem Oberbegriff des  
 Anspruchs 1. Bevorzugtes Anwendungsgebiet ist die  
 Metallisierung von Kunststoffen, bei der eine Aufrau-  
 hung der Oberfläche im Mikrometerbereich erforderlich  
 ist.

### Stand der Technik

Bei der Metallisierung von Kunststoffen wird meist 10  
 die Oberfläche des Werkstücks aufgeraut, um durch  
 Verklammerung der aufgetragenen Metallschicht in den  
 Vertiefungen des Kunststoffes eine ausreichende Haf-  
 tung der Metallschicht auf dem Kunststoff zu erzielen.  
 Nach dem Stand der Technik sind hierzu verschiedene  
 Techniken bekannt. Diese nutzen zumeist eine bereits 15  
 vorhandene Inhomogenität im Werkstoff, um Oberflä-  
 chenbereiche partiell abzutragen.

Die Inhomogenität kann chemischer Natur sein wie 20  
 beim Acryl-Butadien-Styrol (ABS), einem Zweiphasen-  
 polymer, bei welchem eine Komponente, die Butadien-  
 komponente, selektiv entfernt werden kann. Das  
 Entfernen der Butadienkomponente kann durch naß-  
 chemisches Ätzen in einem warmen Chromschwefel-  
 säurebad, durch Niederdruck-Plasmaätzen oder durch 25  
 abtragende Laserbehandlung erfolgen. Durch das  
 selektive Entfernen der Butadienkomponente werden  
 Teile der Oberfläche abgetragen, und der primär aus  
 der Styrol-Acrylnitrilkomponente bestehende Rest der  
 Oberfläche weist die wunschgemäßen Unebenheit bzw. 30  
 Rauigkeit auf. Dies wird in Fig. 1a dargestellt, in der (1)  
 die Styrol-Acrylnitrilkomponente und (2) die Butadien-  
 komponente von ABS sind, wobei es durch das selek-  
 tive Entfernen der Butadienkomponente zu  
 kavernenartigen Vertiefungen (3) kommt.

Als weitere Inhomogenität können unterschiedliche 40  
 atomare Strukturen im aufzurauhenden Werkstoff aus-  
 genutzt werden. So kann der Werkstoff kristalline und  
 amorphe Phasen aufweisen, die bei Ätzprozessen  
 unterschiedliche Ätzraten aufweisen. Auch Füllstoffe  
 oder Eigenspannungen können ausgenutzt werden.  
 Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß örtli-  
 che Inhomogenitäten des Werkstoffes bei chemischer,  
 physikalischer oder sonstiger Behandlung für einen par-  
 tiellen Abtrag der Oberfläche ausgenutzt werden kön-  
 nen.

Die genannten Verfahren nach dem Stand der 45  
 Technik versagen hingegen bei homogenen Werkstof-  
 fen, bei denen eine Aufrauung wegen des oben darge-  
 stellten Funktionsprinzips nicht möglich ist. Bei diesen  
 Stoffen fehlt es an einer bereits vorhandenen Inhom-  
 ogenität des Werkstoffes, so daß dieser an der Oberflä-  
 che nicht oder nur in unzureichendem Maße eine unter-  
 schiedliche Antwort auf chemische, physikalische oder

sonstige Behandlung zeigt. Beispiele für nach dem  
 Stand der Technik nicht aufrauhbare, aber industriell  
 wichtige Kunststoffe sind Polyvinylchlorid, Polyvinylace-  
 tat oder Polyurethan. Fig. 1b zeigt das Bearbeitungser-  
 gebnis beim Ätzen eines homogenen Polymers (4) nach  
 dem Stand der Technik. Die geätzte Fläche (5) bleibt  
 glatt.

### Darstellung der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Ver-  
 fahren zur Aufrauung von Kunststoffoberflächen zu  
 schaffen, welches die genannten Nachteile vermeidet  
 und insbesondere die Aufrauung von homogenen  
 Werkstoffen ermöglicht, wobei die Aufrauung vorzugs-  
 weise im Mikrometerbereich erfolgt.

Weiterhin ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfah-  
 ren der genannten Art vorzuschlagen, bei dem die  
 Parameter der erzielten Aufrauung, wie zum Beispiel  
 die Form, die Tiefe und der Grad der Aufrauung, vom  
 zu behandelnden Werkstoff unabhängig sind und daß  
 die Oberfläche des Kunststoffes nur an bestimmten Stel-  
 len, d.h. ortsselektiv, aufgeraut werden kann.

Diese Aufgaben werden erfindungsgemäß durch  
 die in Anspruch 1 gegebenen Merkmale gelöst. Vortei-  
 hafte Ausgestaltungen für die Durchführung des Verfah-  
 rens sind in den Unteransprüchen 2 - 18 gegeben.

Erfindungsgemäß wird die Aufrauung von Kunst-  
 stoffoberflächen dadurch erzielt, daß auf die aufzurau-  
 hende Oberfläche Partikel derart aufgebracht werden,  
 daß zwischen Partikeln freie Zwischenräume entste-  
 hen, daß die aufzurauhende Oberfläche in nicht von  
 Partikeln abgedeckten Bereichen mit elektromagneti-  
 scher Strahlung beaufschlagt wird, und daß die Oberflä-  
 che in den mit elektromagnetischer Strahlung  
 beaufschlagten Bereichen partiell abgetragen wird. Die  
 Partikel, vorzugsweise nichttransparente Partikel, bil-  
 den in diesem Sinne auf der aufzurauhenden Oberflä-  
 che eine unregelmäßig geformte, feingliedrige Struktur,  
 die als Belichtungsmaske für einfallende elektromagne-  
 tische Strahlung dient. Dies zeigt Fig. 2a, bei der das  
 homogene Polymer (4) mit Partikeln (6) bedeckt ist. Die  
 Partikel dürfen hierzu die Oberfläche nicht vollständig  
 abdecken, d.h. es müssen zwischen Partikeln, seien es  
 einzelne Partikel oder Partikelagglomerate, freie Zwi-  
 schenräume existieren.

Bei den auf die Kunststoffoberfläche aufzubringen-  
 den Partikeln kann es sich um metallische, minerali-  
 sche, keramische oder polymere Partikel handeln. Die  
 Partikel können dabei trocken auf die Oberfläche aufge-  
 bracht werden, oder bilden zusammen mit einer Träger-  
 flüssigkeit eine Suspension. Über Art und Dichte der  
 Partikel auf der Oberfläche ist die Bedeckung der Ober-  
 fläche einstellbar. Beim Aufbringen von suspendierten  
 oder trockenen Teilchen können sich Agglomerate bil-  
 den. Dies ermöglicht den Einsatz von Partikeln mit  
 Abmessungen im Nanometerbereich (Nanopartikel),  
 bei deren Einsatz eine Aufrauung im Mikrometerbe- 55

reich erzielt werden kann. Bei Nanopartikeln oder auch bei porösen Partikeln kann bei feiner Verteilung auch eine Aufrauhung unter  $1\ \mu\text{m}$  erzielt werden. Ferner können Partikel verwendet werden, die durch die elektromagnetische Strahlung chemisch verändert werden. So können die Partikel beschädigt oder zersetzt werden. Zum einen ist dann ein Abtrag der Maske während der Strukturierung der Oberfläche möglich, zum anderen können die aufgetragenen Substanzen während der Bestrahlung mit der Kunststoffoberfläche reagieren, was zu einer zur Aufrauhung führenden Ätzwirkung führen kann.

Weiterhin ist es möglich, die Partikel in gelöster Form auf die Oberfläche aufzubringen. Durch das Verdunsten des Lösungsmittels kristallisieren feine Partikel auf der Oberfläche aus, welche nachfolgend als Maske dienen können. Vorteilhafterweise befindet sich in der Lösung mindestens eine weitere Substanz, wobei diese die beaufschlagende elektromagnetische Strahlung im Vergleich zu den anderen Substanzen in der Lösung unterschiedlich stark absorbiert. Fig. 3a zeigt die Bedeckung eines homogenen Polymers mit lichtundurchlässigen Kristallen (9), wobei sich zwischen den Kristallen eine weitere transparente Substanz (10) befindet. Das damit erzielte Bearbeitungsergebnis zeigt Fig. 3b, bei der die abgedeckten Stellen (8) stehen bleiben, während die transparent abgedeckten Bereiche (7) abgetragen sind. Durch das Aufbringen zweier Substanzen mit unterschiedlichem Absorptionsverhalten kann vorteilhafterweise eine gleichmäßige Verteilung der Partikel erreicht werden.

Diese weitere Substanz kann ebenfalls ein Lösungsmittel sein. Daneben kann die zweite Substanz jedoch auch ein Netzmittel oder eine phasentrennende Substanz sein. Diese kann vorteilhafterweise auch dann zugegeben werden, wenn die Partikel mit einer Trägerflüssigkeit eine Suspension bilden.

Bei der Beaufschlagung der Oberfläche mit elektromagnetischer Strahlung, muß pro Puls und Flächenelement eine Mindestenergie in der Oberfläche deponiert werden, um durch Brechen der entsprechenden chemischen Bindungen einen Materialabtrag zu realisieren. Erfolgt die Beaufschlagung der maskierten Oberfläche mit elektromagnetischer Strahlung, vorzugsweise mit gepulster Laserstrahlung, senkrecht zur Oberfläche, so werden die nicht oder transparent abgedeckten Teile der Oberfläche abgetragen, während die nichttransparent abgedeckten Teile stehen bleiben. Dieses Verfahren kann vorteilhafterweise bei der Aufrauhung von Polymeroberflächen eingesetzt werden. Das Bearbeitungsergebnis zeigt Fig. 2b, bei dem beim homogenen Polymer nach Belichtung und partiellem Abtrag Stellen (8) stehen bleiben, während die nicht abgedeckten Bereiche (7) abgetragen sind.

Erfolgt die Beaufschlagung hingegen schräg zur Oberfläche, so können Hinterschneidungen erzeugt werden. Hinterschneidungen sind auch möglich bei Bestrahlung der Oberfläche mit diffuser oder divergen-

ter Strahlung, da in einem solchen Fall stets ein Teil der Strahlung Teile des Kunststoffs unterhalb der Maske belichtet. Fig. 4a zeigt die Belichtung mit schräg oder diffus einfallender elektromagnetischer Strahlung (11) des mit nicht strahlungsdurchlässigen Partikeln (6) bedeckten homogenen Polymers (4). Die entstehenden Hinterschneidungen (12) im homogenen Polymer (4) zeigt Fig. 4b.

Neben der Möglichkeit, auf direkte Weise durch thermische oder chemische Effekte der beaufschlagenden elektromagnetischen Strahlung einen Materialabtrag und darüber eine Aufrauhung des Werkstoffes zu realisieren, läßt sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch auf indirekte Weise die Oberfläche aufräumen. Dies geschieht dadurch, daß durch die Beaufschlagung der mit einer Maske aus Partikeln bedeckten Oberfläche Inhomogenitäten im Werkstoff geschaffen werden, die in einem zweiten Arbeitsgang mittels chemischer, physikalischer oder sonstiger Behandlung zur Aufrauhung ausgenutzt werden.

So können beispielsweise durch gepulste Laserstrahlung mit einer Pulsenergie unterhalb der Mindestenergie (Abtragschwelle) chemische oder physikalische Veränderungen hervorgerufen werden. Bei den physikalischen Änderungen sind insbesondere Änderungen der atomaren Struktur durch Umschmelzprozesse, Änderungen der stöchiometrischen Zusammensetzung durch Tempern, oder Änderungen des Werkstoffes hinsichtlich mechanischer Eigenschaften wie innerer Spannungen zu nennen. Mechanische Veränderungen im Nano- bis Mikrometerbereich können vorteilhafterweise wirtschaftlich durch Beaufschlagung durch Infrarotstrahlung hervorgerufen werden. Chemische Veränderungen bedürfen meist größerer Quantenenergien und können beispielsweise durch Beaufschlagung mit elektromagnetischer Strahlung aus dem ultravioletten Spektralbereich (UV) realisiert werden. Durch die erfolgten chemischen oder physikalischen Veränderungen kommt es zu Inhomogenitäten des ursprünglich homogenen Werkstoffes, so daß dieser zum Beispiel empfindlicher bei chemischer Behandlung mit Säuren, Laugen oder Lösungsmitteln ist. Die belichteten Stellen können dadurch wie gewünscht abgetragen werden.

Als Quelle für UV-Strahlung eignen sich neben gepulsten Lasern auch kontinuierlich betriebene Strahlungsquellen (Laser oder Lampen), da zum Auslösen photochemischer Reaktionen weniger der Spitzenstrahlungsfluß, als vielmehr die Wellenlänge und Dosis von Bedeutung sind. Als Quelle für Infrarotstrahlung werden vorteilhafterweise kontinuierlich emittierende Gas- oder Festkörperlaser, IR-Lampen oder, besonders vorteilhaft, Laserdioden, eingesetzt.

Durch schreibende Laserbehandlung oder durch Belichtung mittels einer zusätzlichen Belichtungsmaske ist eine ortsselektive Aufrauhung möglich, um zum Beispiel später Leiterbahnen auf die Kunststoffoberfläche aufzubringen.

Ohne Einschränkung des allgemeinen Erfindungs-

gedankens soll das erfindungsgemäße Verfahren an Ausführungsbeispielen erläutert werden.

In einem ersten Ausführungsbeispiel wird die Aufrauung des Einphasenpolymers Polybutylenterephthalat (PBT) dargestellt. Die PBT-Proben wurden in eine Suspension aus Borphpulver und Polyvinylalkohol eingetaucht und schräg herausgezogen. Es stellte sich eine gleichmäßige Bedeckung aus weitgehend kugelförmigen Borphpartikeln mit typischerweise 2-10 µm ein. Entsprechend groß sind die durch die Borphpartikel abgedeckten Bereiche. Der Anteil der freibleibenden Fläche ist über die Konzentration einstellbar. Als Alternative zum Borphpulver kann auch Glimmer verwendet werden. Die Glimmerpartikel sind hier kleine Plättchen mit typischerweise 10-20 µm welche sich überwiegend flach auf die Oberfläche legten. Dabei kam es zur Ausbildung von Agglomeraten, d.h. von zusammenhängenden abgedeckten Bereichen, von mehreren 10 µm.

In einem zweiten Arbeitsgang erfolgte die Beaufschlagung der Oberfläche mit abtragendem Laserlicht eines KrF-Excimer-Lasers der Wellenlänge 248 nm bei einer Pulsenergie von ca. 200 mJ/cm<sup>2</sup>. Bei senkrecht zur Oberfläche erfolgender Beaufschlagung wurde nach 120 Pulsen eine Abtragung von 10-20 µm in den nicht abgedeckten Bereichen festgestellt. Die abgedeckten Bereiche erfuhren keinen Abtrag. Nach erfolgter Abtragung wurden die verbliebenen Partikel durch Spülen entfernt.

In einem zweiten Ausführungsbeispiel wurden die Partikel in gelöster Form auf eine PBT-Probe aufgebracht. Als Lösung wurden 80 ml Ethanol und 20 ml Natronlauge 5 molar gemischt. Zur Verbesserung der Benetzung wurden einige Tropfen handelsüblicher Tensidlösung zugegeben. Um abdeckende Partikel auskristallisieren zu können wurde 6 g Benzoesäure in der Ethanol / Natronlauge-Mischung gelöst. Die derart präparierte Lösung wurde mit einem Tuch dünn auf die Kunststoffoberfläche aufgetragen und trocknete sehr schnell, wobei sich eine gleichmäßige Verteilung kleiner Benzoesäurekristalle einstellte.

Die derart mit Benzoesäurekristallen bedeckte PBT-Probe wurde an Luft mit diffuser UV-Strahlung einer Excimer-Lampe 5 Minuten lang belichtet. Die Strahlung war dabei monochromatisch bei einer Wellenlänge von 222 nm. Anschließend wurde die Probe 2 Minuten in 70° C warmer, 5 molarer NaOH geätzt, wobei sich die nicht von Benzoesäurekristallen abgedeckten Bereiche auflösten. Die Maske wurde ebenfalls abgelöst.

In einem dritten Ausführungsbeispiel wurde analog zum zweiten Ausführungsbeispiel vorgegangen, jedoch eine Excimer-Lampe mit 308 nm Wellenlänge eingesetzt. Da wie oben erwähnt die photochemischen Reaktionen stark von der Wellenlänge abhängen, kam es hier zu einer chemischen Reaktion der Partikel mit der Kunststoffoberfläche, so daß die von den Kristallen abgedeckten Bereiche geätzt wurden. Die nicht von Partikeln abgedeckten Bereiche blieben hingegen ste-

hen.

#### Patentansprüche

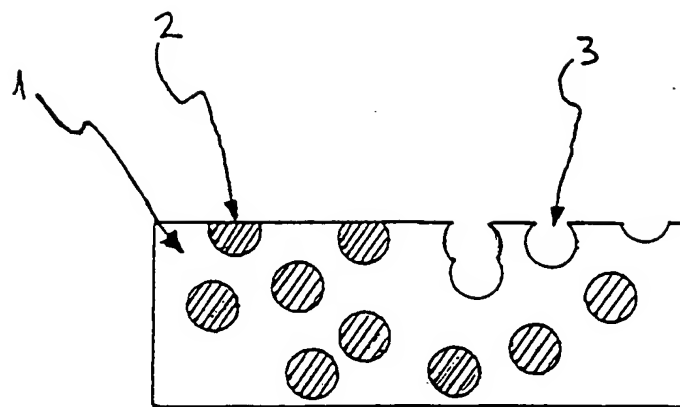
1. Verfahren zur Aufrauung von Kunststoffoberflächen, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf die aufzurauhende Oberfläche Partikel derart aufgebracht werden, daß zwischen Partikeln freie Zwischenräume entstehen, daß die aufzurauhende Oberfläche in nicht von Partikeln abgedeckten Bereichen mit elektromagnetischer Strahlung beaufschlagt wird, und daß die Oberfläche in den mit elektromagnetischer Strahlung beaufschlagten Bereichen partiell abgetragen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf die Oberfläche für die elektromagnetische Strahlung undurchlässige Partikel aufgebracht werden.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß metallische, mineralische, keramische oder polymere Partikel auf die Oberfläche aufgebracht werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Partikel trocken auf die Oberfläche aufgebracht werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die auf die Oberfläche aufzubringenden Partikel zusammen mit einer Trägerflüssigkeit eine Suspension bilden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Partikel in gelöster Form auf die Oberfläche aufgebracht werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß durch das Verdampfen des Lösungsmittels Partikel auf der Oberfläche auskristallisieren.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 - 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß sich in der Lösung mindestens eine weitere Substanz befindet, wobei die beaufschlagende elektromagnetische Strahlung von dieser unterschiedlich stark absorbiert wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die aufgetragenen Partikel die elektromagnetische Strahlung durch Brechung ablenken oder fokussieren.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß Hinterschneidungen entstehen.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Hinterschneidungen durch eine Beaufschlagung mit elektromagnetischer Strahlung entstehen, welche nicht senkrecht zur Oberfläche eingestrahlt wird. 5
  
12. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Hinterschneidungen durch eine Beaufschlagung der Oberfläche mit diffuser elektromagnetischer Strahlung entstehen. 10
  
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß die beaufschlagende elektromagnetische Strahlung Ultraviolettstrahlung ist. 15
  
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die beaufschlagende elektromagnetische Strahlung Laserstrahlung ist. 20
  
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß die nicht von Partikeln abgedeckten Bereiche der Oberfläche durch die elektromagnetische Strahlung eine chemische Veränderung erfahren, so daß in den chemisch veränderten Oberflächenbereichen durch einen Ätzprozeß eine Abtragung erfolgen kann. 25
  
16. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß die nicht abgedeckten Teile der Oberfläche durch direkte Einwirkung mit Laserstrahlung oberhalb einer Schwellenergiedichte abgetragen werden. 30  
35
  
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Beaufschlagung mit elektromagnetischer Strahlung nur in einzelnen Bereichen der unvollständig mit Partikeln abgedeckten Oberfläche erfolgt. 40
  
18. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Beaufschlagung mit elektromagnetischer Strahlung unter Verwendung einer weiteren Belichtungsmaske oder durch schreibende Laserbeaufschlagung erfolgt. 45

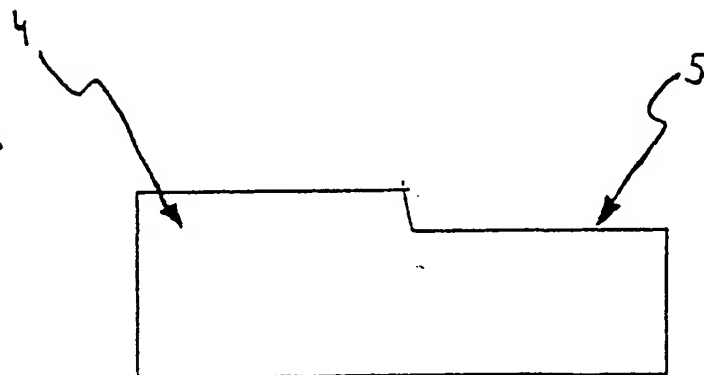
50

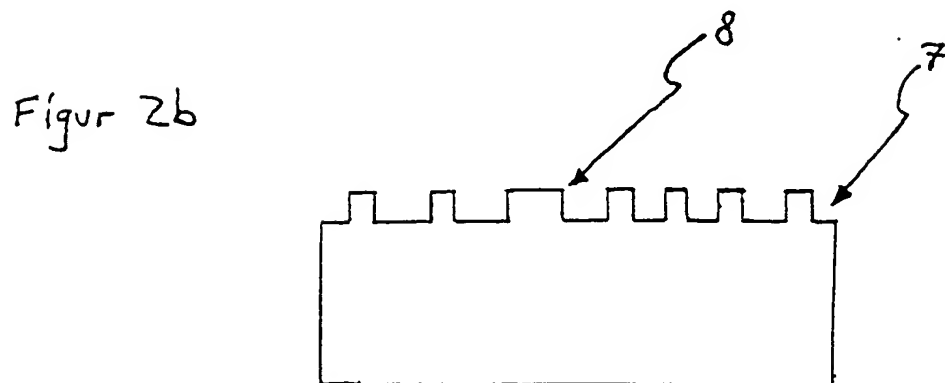
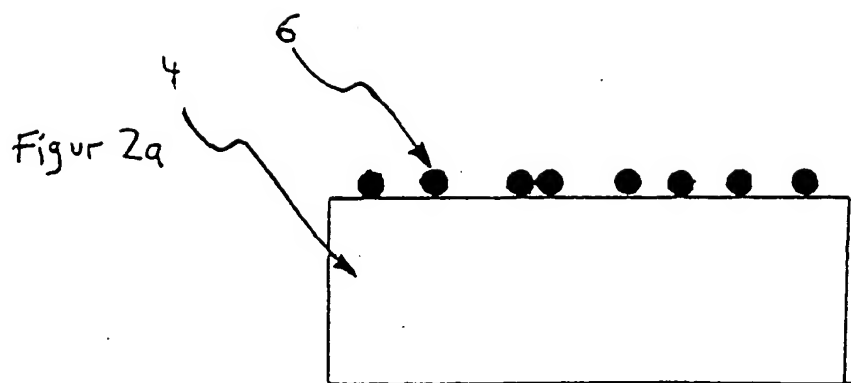
55

Figur 1a

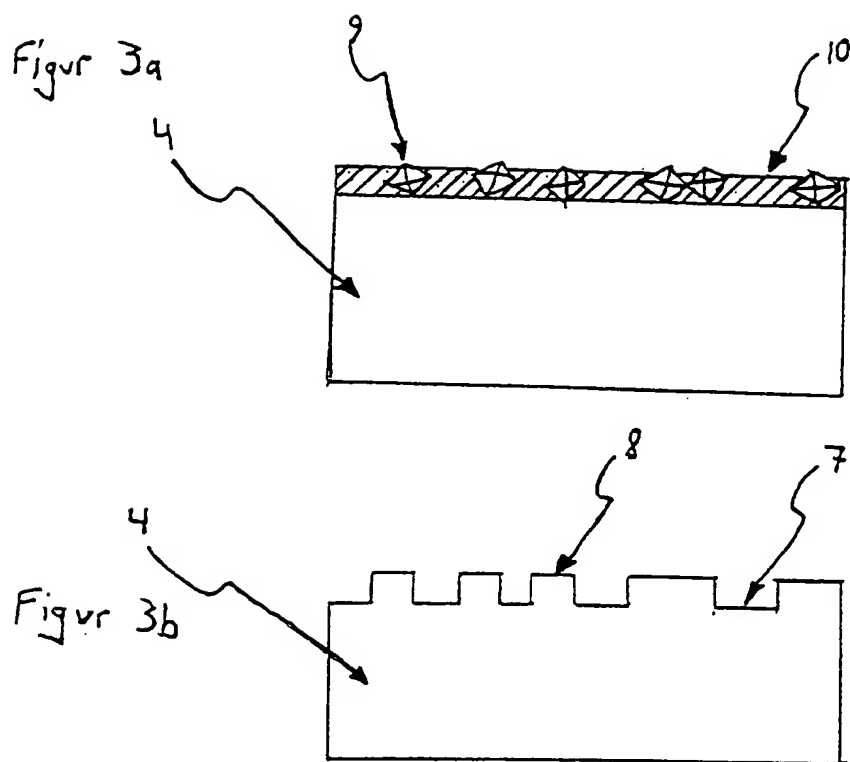


Figur 1b



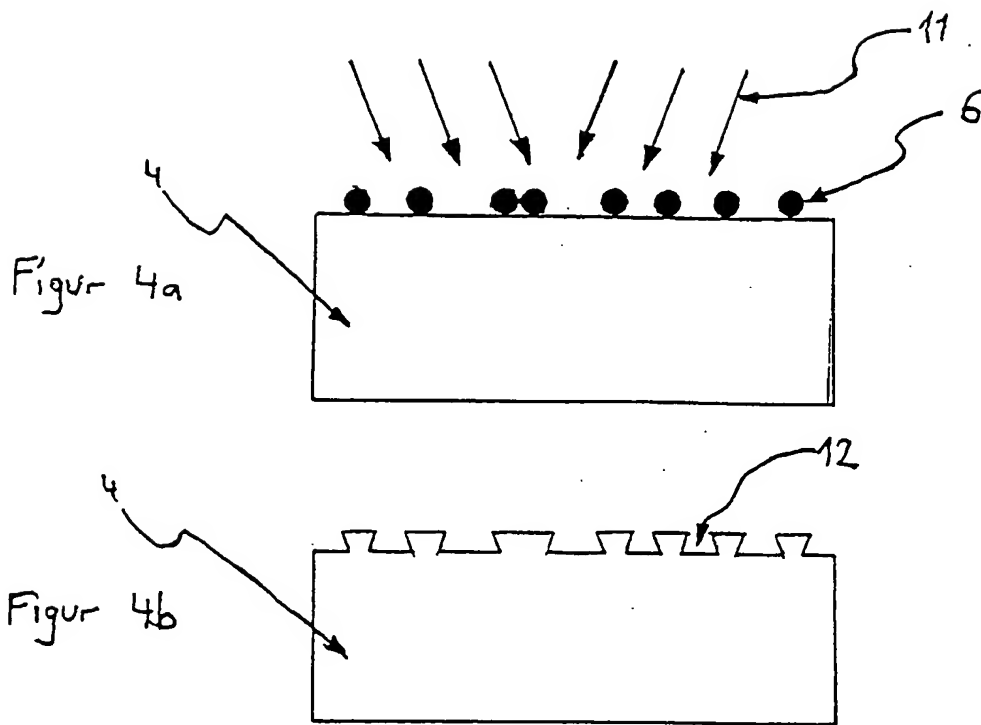


BEST AVAILABLE COPY



BEST AVAILABLE COPY





BEST AVAILABLE COPY